Die elektrochemische Oxydation des Dimethylanilins

Verkürzte Fassung der

Inaugural-Dissertation

zur Erlangung der philosophischen Doktorwürde vorgelegt
der hohen philosophischen Fakultät der Universität Basel

von

Emil Rothenberger

aus Basel.

BASEL
Buchdruckerei Emil Birkhäuser & Cie.
1922.

Die elektrochemische Oxydation des Dimethylanilins

Verkürzte Fassung der

Inaugural-Dissertation

zur Erlangung der philosophischen Doktorwürde vorgelegt
der hohen philosophischen Fakultät der Universität Basel

von

Emil Rothenberger

aus Basel.

R. UNIV.
BIBLIOTHEEK
LEIDEN

BASEL
Buchdruckerei Emil Birkhäuser & Cie.
1922.

Herrn *Emil Rothenberger* wurde von der Mathem.-naturwissenschaftlichen Abteilung der Philosophischen Fakultät der Universität Basel erlaubt, eine verkürzte Fassung seiner Inaugural-Dissertation drucken zu lassen. Die vollinhaltliche Arbeit kann eingesehen und entliehen werden:

1. In der Chemischen Anstalt der Universität Basel.
2. In der Universitätsbibliothek Basel.
3. In der schweizerischen Landesbibliothek Bern.

Genehmigt von der Mathematisch-naturwissenschaftlichen Abteilung der Philosophischen Fakultät auf Antrag der Herren Professoren Dr. F. Fichter und Dr. H. Rupe.

Basel, den 10. Januar 1922.

Prof. Dr. *H. Hassinger*
Dekan.

Die Zusammenstellung der Resultate gibt eine Inhaltsangabe des Manuskripts.

Sonderabdruck aus Helvetica Chimica Acta, Volumen V Fasciculus Secundus. Jahrgang 1922.

MEINEN LIEBEN ELTERN
GEWIDMET

Die elektrochemische Oxydation des Dimethylanilins.

In der Literatur findet sich nur eine einzige Notiz über die elektrochemische Oxydation des Dimethylanilins, von *Walther Löb*[1]; er beobachtete an Platinanoden in schwefelsaurer Lösung bei Zusatz von Chromsäure die Bildung von Tetramethylbenzidin, die er indes der Wirkung der Chromsäure zuschrieb. Infolge der Möglichkeit, ziemlich konzentrierte Lösungen von Dimethylanilin in wässriger Schwefelsäure herzustellen, bietet aber gerade diese Base ein vorzügliches Material zum Studium der Einwirkung des anodischen Sauerstoffs auf aromatische Körper, von denen so viele in wässrigen Elektrolyten überhaupt unlöslich sind, und es wurde darum eine eingehendere Untersuchung der Reaktion durchgeführt. Dabei zeigte es sich sofort, dass die Chromsäure völlig überflüssig ist, indem sowohl an Platin- wie an Bleidioxydanoden ein starker Angriff des Dimethylanilins stattfindet; doch war es infolge der verwickelten Reaktion und der zunächst sehr geringen Ausbeuten bei der ersten Bearbeitung durch Dr. *Jakob Müller*[2]) nicht möglich, den Verlauf völlig aufzuklären. Dies gelang erst bei der Fortsetzung dieser mühevollen und langwierigen Versuche, deren Ergebnisse hier kurz zusammengefasst sind[3]).

---

[1]) Z. El. Ch. **7**, 608 (1901).

[2]) Diss. Basel 1918; einzelne Angaben daraus sind der Vollständigkeit halber mitaufgenommen.

[3]) Die handschriftliche Dissertation *E. Rothenberger*, Basel 1922, einzusehen auf der Universitätsbibliothek Basel, enthält das gesamte experimentelle Material.

A. Oxydation an Bleidioxydanoden.

Lösungen von Dimethylanilin[1]) in etwas überschüssiger doppeltnormaler Schwefelsäure[2]) werden an einer zylindrischen Bleianode oder in einem Bleitopf mit 0,007—0,009 Amp./cm² elektrolysiert, während eine rotierende Bleikolbenkathode die Rührung besorgt. Sobald der Strom geschlossen ist, nimmt der Elektrolyt eine dunkelbraune Farbe an, die allmählich über grün in blau umschlägt; bei längerer Elektrolyse verschwindet die blaue Farbe wieder und wird durch eine dunkelgrüne ersetzt. Da über den Verlauf der Oxydation von vornherein gar nichts ausgesagt werden kann, so wurden gewöhnlich auf 1 Mol. Dimethylanilin 2 Farad durchgesandt.

Zur Aufarbeitung wird entweder direkt mit Ammoniak ein dunkelbrauner öliger, mit Dimethylanilin vermischter Niederschlag gefällt, oder zuerst mit Schwefeldioxyd die gefärbten Oxydationsprodukte reduziert, die Lösung ausgekocht, und erst dann mit Ammoniak gefällt, was einen hellbraunen, trockenen Niederschlag ergibt. Die gefällte Base wird in Alkohol gelöst, mit Tierkohle gereinigt, und schliesslich aus Amylalkohol umkrystallisiert. Sie besteht aus Tetramethylbenzidin, dem noch etwas rötlich gefärbte Stoffe anhaften, und schmilzt bei 196°.

0,1086 gr Subst. gaben 0,3186 gr CO_2 und 0,0829 gr H_2O
0,2134 gr Subst. gaben 21,2 cm³ N_2 (16°, 742 mm)

$C_{16}H_{20}N_2$	Ber.	C 79,94	H 8,39	N 11,67 %
	Gef.	„ 80,01	„ 8,54	„ 11,45 % *(J. Müller)*

Das Tetramethylbenzidin gibt in alkoholischer Lösung mit Ferrichlorid oder mit Kaliumdichromat eine intensive Grünfärbung[3]). Die Ausbeute ist nicht sehr gut, denn das Tetramethylbenzidin ist eben nicht das einzige Oxydationsprodukt; man erkennt dies schon daraus, dass nach der Gleichung

$$2\ C_8H_{11}N + O + 2\ \text{Farad} = C_{16}H_{20}N_2 + H_2O$$

---

[1]) Die Chem. Fabr. *Durand & Huguenin A. G.* in Basel stellte uns diese Base in vorzüglicher Reinheit zur Verfügung, wofür ihr auch an dieser Stelle der beste Dank ausgesprochen sei.

[2]) Etwa in dem Verhältnis von 3 Mol. Base auf 4—6 Val. H_2SO_4; in kryst. Zustand bekannt ist nur das saure Sulfat $C_8H_{11}N \cdot H_2SO_4$, *L. Vignon* Bl. [2] **50**, 206 (1888).

[3]) Vergl. *R. Willstätter* und *L. Kalb*, B. **37**, 3756 (1904); *R. Willstätter* und *Jean Piccard*, B. **41**, 3250 (1908).

mit 1 Farad auf 1 Mol. Dimethylanilin die beste Ausbeute erzielt werden müsste, während in Wirklichkeit die Anwendung von 2—3 Farad sich als vorteilhafter erweist. Das kommt nicht etwa davon her, dass der anodische Sauerstoff unverbraucht entweicht; im Gegenteil ergaben Gasmessungen eine sehr gute Stromausnützung. Bei dieser Gelegenheit aber liess sich feststellen, dass stets erhebliche Mengen von Kohlendioxyd, etwas Kohlenoxyd, sowie Stickstoff (der nur am Anfang der Versuche noch mit Luftstickstoff vermischt war) entwichen, was eine gleichzeitig verlaufende, tiefgreifende zerstörende Oxydation des Dimethylanilins beweist.

Bei einem grossen Oxydationsversuch mit 363 gr Dimethylanilin wurde das Basengemisch im Vakuum destilliert; nach Entfernung von 190 gr unverändertem Dimethylanilin stieg der Siedepunkt, und es konnte aus einer Fraktion von 200—210° (10 mm) (in den höhern Fraktionen folgt Tetramethylbenzidin, dann ein dunkelrotes Harz, und es hinterbleibt ein schwarzer Rückstand) in kleiner Menge eine Base vom Smp. 86—87° isoliert werden, die aus Alkohol Blättchen des quadratischen Systems ergab; ähnlich krystallisierte sie aus Amylalkohol und aus Aceton. Mit Ferrichlorid gibt sie in alkoholischer Lösung eine hellgrüne Färbung, die aber zum Unterschied von der mit Tetramethylbenzidin erhaltenen auch beim Ansäuern mit Salzsäure bestehen blieb.

0,1479 gr Subst. gaben 0,4387 gr CO_2 und 0,1411 gr H_2O
0,1739 gr Subst. gaben 17,5 cm^3 N_2 (19°, 739 mm)

$C_{17}H_{22}N_2$	Ber.	C 80,26	H 8,72	N 11,02%
	Gef.	„ 79,92	„ 8,52	„ 11,40%

Der Analyse und dem Verhalten nach handelt es sich um (noch nicht ganz reines) Tetramethyl-diamino-diphenylmethan $(CH_3)_2N \cdot C_6H_4 \cdot CH_2 \cdot C_6H_4 \cdot N(CH_3)_2$. Allerdings schmilzt reines Tetramethyl-diamino-diphenylmethan bei 90°, aber der Mischschmelzpunkt mit einem synthetisch dargestellten Präparat ging nicht unter 86° herunter, und ein Vergleich beider Körper, des elektrochemischen und eines nach *Biehringer*[1]) dargestellten synthetischen Präparates ergab volle Übereinstimmung des Verhaltens gegenüber Ferrichlorid, Braunstein in essigsaurer Lösung, Natriumnitrit in salzsaurer Lösung, Chloranil in alkoholischer Lösung, und bezüglich der Krystallform. Es mag bei dieser Gelegenheit daran erinnert werden, dass *E. Bamberger* und *P. Leyden*[2])

[1]) J. pr. [2] **54**, 240 (1896).
[2]) B. **34**, 12 (1901).

durch Erhitzen von Dimethylanilinoxyd neben vielen anderen Produkten ebenfalls Tetramethyl-diamino-diphenylmethan erhielten, das auch zunächst bei 85°, dann bei 89° schmolz. Dass jene Bildungsweise in einem inneren Zusammenhang mit der elektrochemischen steht, wird sich aus dem zweiten Abschnitt dieser Arbeit ergeben. In beiden Fällen entsteht offenbar intermediär Formaldehyd, der sich dann mit unverändertem, überschüssigem Dimethylanilin kondensiert; vom Nachweis des Formaldehyds bei der Elektrolyse wird noch die Rede sein.

Anhangsweise sei hier mitgeteilt, dass sich Diäthylanilin bei der elektrochemischen Oxydation an Bleisuperoxydanoden ähnlich wie Dimethylanilin verhält, mit dem Unterschiede, dass die Reaktion viel einfacher und fast ohne Nebenprodukte verläuft und nur Tetraäthylbenzidin liefert.

B. Oxydation an Platinanoden.

Da schon *Michler* und *Pattinson*[1]) gefunden haben, dass Dimethylanilin bei der Oxydation mit Bleidioxyd in schwefelsaurer Lösung in geringer Menge Tetramethylbenzidin liefert, so könnten die bisher beschriebenen Oxydationen nur als die elektrochemische Nachahmung jenes rein chemischen Versuchs erscheinen; nicht die Chromsäure, wie *W. Löb* annahm, sondern das Bleidioxyd wäre das wirksame Oxydationsmittel, das jeweils elektrochemisch regeneriert würde. Eine derartige Auffassung trägt aber dem Umstande nicht Rechnung, dass der anodische Sauerstoff stets, unabhängig von der Natur der Anode, eine äusserst intensive Wirkung ausübt; sie kommt im vorliegenden Falle durch den gleichzeitig eintretenden Abbau, sowie durch den verwickelten Verlauf des Oxydationsprozesses zur Geltung, der neben den bisher isolierten Körpern noch höher molekulare Kondensationsprodukte liefert.

Dass aber das Dimethylanilin durch anodischen Sauerstoff in spezifischer und charakteristischer Weise oxydiert wird, ergab sich namentlich durch die Untersuchung der Oxydation an Platinanoden.

Als Anode diente ein Platintiegel, dessen benetzte Oberfläche 76,7 cm^2 mass; die Kathode bestand aus einem rotierenden Bleikolben. Die Stromstärke wurde auf Grund vieler Vorversuche auf 1,5 Amp. eingestellt, so dass eine Stromdichte von ca. 0,02 Amp./cm^2 herrschte. Der Elektrolyt bestand aus 9,7 gr Dimethylanilin in 60 cm^3 2-n. Schwefelsäure. Da es sich herausstellte, dass oft Störungen an der Kathode durch

[1]) B. **14**, 2163 (1881).

Abscheidung festen Tetramethylbenzidins infolge der Verarmung an Schwefelsäure auftraten, so wurde das Verhältnis von 3 Val. Säure auf ein Mol. Base gewählt und tüchtig gerührt. Die Dauer der Elektrolyse war 172 Minuten, entsprechend 258 Amp.-Min. oder 2 Farad auf ein Mol. Dimethylanilin; die Temperatur wurde durch äussere Kühlung des Platintiegels auf ca. 10° gehalten. Wie an Bleidioxydanoden, so sieht man auch hier sofort Färbungen auftreten, zuerst in rascher Folge gelb und braun, dann längere Zeit blau, und schliesslich bei fortgesetzter Elektrolyse braun.

a) *Isolierung des Tetramethylbenzidins.*

Das Hauptprodukt der elektrolytischen Oxydation ist auch in diesem Falle, ohne Bleidioxydanode, das Tetramethylbenzidin. Um es zu isolieren, alkalisiert man mit Ammoniak, treibt das unveränderte Dimethylanilin mit Wasserdampf über, und bekommt im Kolben eine dunkle harzige Masse, die nach nochmaliger Lösung in Salzsäure und Fällung mit Ammoniak trocken, wenngleich noch gefärbt erscheint. Die Ausbeuten an solchem rohen Tetramethylbenzidin bei verschiedener Elektrolysendauer sind in folgender Tabelle zusammengestellt; es kamen jeweils 19,4 gr Dimethylanilin in Anwendung:

Strommenge in Farad pro 1 Mol Dimethylanilin	regeneriertes Dimethylanilin in gr	Tetramethyl-benzidin in gr	Tetramethyl-benzidin in %[1])	Summe der erhaltenen Prod. in gr	Summe der erhaltenen Prod. in %[1])
1	14,5	4,8	24,7	19,3	99,5
1,5	10,0	5,8	29,9	15,8	81,4
2	8,9	6,2	31,9	15,1	77,8
3	6,0	8,1	41,7	14,1	72,7

Wie man sieht, hält sich die Zerstörung der organischen Stoffe an Platinanoden in mässigen Grenzen. Direkte Messungen ergaben die auffallende Tatsache, dass bis zu 10 Farad auf 1 Mol. Dimethylanilin angewandt werden müssen, bevor erhebliche Mengen von Kohlendioxyd entweichen, während an Bleidioxydanoden solches von Anfang an nachweisbar ist; dafür lässt sich an Platinanoden die Bildung von Formaldehyd durch den Geruch leicht konstatieren.

[1]) Bezogen auf die angewandten 19,4 gr Dimethylanilin.

b) *Isolierung der Base Smp. 57°.*

Das Tetramethylbenzidin ist aber weder das einzige noch das interessanteste Produkt der Oxydation. Von der naheliegenden Vermutung ausgehend, dass unter den Oxydationsprodukten auch phenolartige Stoffe stecken, wurde die Aufarbeitung unter Verzicht auf Isolierung des Tetramethylbenzidins so durchgeführt, dass sämtliche in Wasser unlöslichen Basen zugleich mit den Sulfationen durch Fällung mit Bariumhydroxyd in geringem Überschuss (bis zur schwach alkalischen Reaktion mit Phenolphtalein) in den Niederschlag gebracht wurden, der sofort abgesaugt wurde. Aus dem heissen Filtrat wurde das überschüssige Bariumhydroxyd durch Kohlendioxyd entfernt, und damit ein neues Filtrat erhalten, in dem im wesentlichen nur noch die in Wasser löslichen Produkte der elektrolytischen Oxydation steckten. Ihre Gegenwart verriet sich durch die rasch eintretende Dunkelfärbung dieser Lösung, die beim Eindampfen auf dem Wasserbad eine zersetzte, schwarze klebrige Masse liefert, die sich in verdünnten Säuren mit blauer Farbe löst und mit Ammoniak wieder gefällt werden kann. Wegen der grossen Empfindlichkeit der vorhandenen Stoffe dampft man im evakuierten Fraktionierkolben auf dem Wasserbad unter Einleitung eines Kohlendioxydstroms durch die Siedekapillare rasch ein, wobei noch etwas gelöstes Dimethylanilin mit dem Wasser übergeht, und erhält einen dunkelbraunen öligen dickflüssigen Rückstand, der in Äther völlig unlöslich ist, aber mit Hilfe von Alkohol in einen kleineren Fraktionierkolben übergeführt werden kann und, nach Entfernung des Alkohols bei ca. 60 mm Druck in schwachem Kohlendioxydstrom, im Vakuum aus einem Ölbad oder Salpeterbad destilliert wird. Dabei erhält man neben einem Rest von Dimethylanilin unter 11 mm Druck zwischen 190 und 200° ein hellgelbes Öl, das in der Vorlage erstarrt, und das, aus Alkohol umkrystallisiert, einen Schmelzpunkt von 57° aufweist. Überraschenderweise ist nun dieser Körper in Wasser nicht löslich, wohl aber in Äther; die Eigenschaften des ursprünglich aus der wässrigen Lösung erhaltenen Produktes sind also durch die Destillation im Vakuum tiefgreifend verändert worden. Der neue Stoff ist eine Base und löst sich in wässrigen Säuren leicht auf; die freie Base sowohl als namentlich ihre Lösung in Säuren ist ungemein empfindlich gegen oxydierende Einflüsse und färbt sich dabei blau. Wir kommen später nochmals auf diese Erscheinung zurück, und möchten hier nur darauf hinweisen, dass es mit ihrer Hilfe möglich ist, kleine Mengen der Base Smp. 57° in dem beim Konzentrieren des Filtrats vom Bariumcarbonatniederschlag überdestillierenden Wasser nachzuweisen.

Die Destillation des dickflüssigen Rückstands verläuft leider nichts weniger als glatt, und die Ausbeuten an krystallisierbarer Base waren anfänglich äusserst bescheiden. Stets bleibt im Destillierkolben ein Rückstand von schwarzen hochsiedenden Zersetzungs- und Kondensationsprodukten in Form eines spröden Harzes, mit dem nichts anzufangen ist (bis zu 6 gr aus 19,4 gr Dimethylanilin).

Dazu tritt aber ein noch viel schlimmerer Übelstand, der oft zum Verluste ganzer Versuchsansätze führte, nämlich die Neigung des Rohproduktes, bei der Destillation im Vakuum bei einer Badtemperatur von 180—220° sich explosionsartig zu zersetzen, im schlimmsten Fall unter hörbarem Knall und unter Zertrümmerung des Kölbchens, gewöhnlich nur unter Aufblähen und Überschäumen einer schwarzen teerartigen Masse, wobei deutlich die Bildung von Wasserdampf wahrgenommen wird; die Zersetzungsprodukte zeichnen sich durch einen sehr üblen Geruch (ähnlich faulendem Kohl) unvorteilhaft aus.

Rein zufällig wurde nun gelegentlich beobachtet, dass die unangenehmen Explosionen seltener auftraten, wenn der dickflüssige Eindampfungsrückstand der wässrigen von den Bariumsalzen abfiltrierten Lösung nicht sofort der Destillation im Vakuum unterworfen wird. Bei systematischen Versuchen zeigte es sich, dass das Stehenbleiben am wirksamsten ist, wenn man den fertigen Eindampfungsrückstand in Alkohol aufnimmt; gleichlanges Aufbewahren anderer Elektrolyte in der ursprünglichen schwefelsauren Lösung oder nach Fällung mit Bariumhydroxyd hat geringen Erfolg. Die Ausbeute an Base Smp. 57° aus je 19,4 gr Dimethylanilin betrug beim Stehenlassen der alkoholischen Lösung des Eindampfungsrückstandes

nach 10 Tagen	nach 20 Tagen	nach 30 Tagen
0,31 gr	0,50 gr	0,70—0,91 gr

Eine 30 Tage lang gestandene Portion gibt keine Explosion mehr.

c) *Zusammensetzung und Eigenschaften der Base Smp. 57°.*

Die Base ist in Alkohol, Äther, Chloroform, Aceton und Benzol leicht, in Wasser vollkommen unlöslich. Das Umkrystallisieren gelingt am besten aus reinem Alkohol oder aus alkoholischer Lösung unter Zusatz von Wasser; man muss Übersättigung und zu hohe Temperatur (die zur Abscheidung von Öltropfen führt) vermeiden. Gewöhnlich erhält man die Base in langen Nadeln; aus konzentrierten Lösungen

bilden sich bei ruhigem Stehen schöne grosse Tafeln. Eine krystallographische und optische Untersuchung ergab, dass beide Formen monoklin und krystallographisch identisch, nur habituell verschieden sind. Der Smp. liegt bei 57°, der Sdp. bei 195° unter 11 mm Druck.

I. 0,1915 gr Subst. gaben 0,5607 gr CO_2 und 0,1390 gr H_2O *(J. Müller)*
II. 0,1577 gr Subst. gaben 0,4597 gr „ und 0,1166 gr „
III. 0,2991 gr Subst. gaben 0,6390 gr „ und 0,1560 gr „
IV. 0,2137 gr Subst. gaben 22,1 cm³ N_2 (20°, 745 mm) *(J. Müller)*
V. 0,1362 gr Subst. gaben 14,4 cm³ „ (11°, 743 mm)
VI. 0,3405 gr Subst. verbrauchten nach *Kjeldahl* 30,45 cm³ 0,1-n. HCl

$C_{15}H_{18}N_2$[1]) Ber. C 79,60 H 8,02 N 12,38%
Gef. „ I. 79,85 „ 8,12 „ IV. 11,81%
„ „ II. 79,50 „ 8,26 „ V. 12,39%
„ „ III. 79,57 „ 7,97 „ VI. 12,53%

0,6608 gr Subst. gaben in 18,72 cm³ Benzol eine Siedepunktserhöhung von 0,488° (Konstante 3280).

Mol.-Gew. Ber. 226,24 Gef. 236

Die auffälligste und schönste Reaktion der Base Smp. 57° ist die intensive Blaufärbung, die sie in alkoholischer oder noch besser in mineralsauer-wässriger Lösung mit Spuren von Ferrichlorid oder anderen

[1]) Es muss dazu bemerkt werden, dass bei so hochmolekularen Stoffen die Elementaranalysen nicht mit Sicherheit auf die Formel schliessen lassen. Obige Zahlen wären allenfalls auch noch vereinbar mit der Zusammensetzung $C_{16}H_{20}N_2$ des Tetramethylbenzidins (Ber. 79,94% C, 8,39% H, 11,67% N, Mol.-Gew. 240,18). Die Analysen der vorliegenden Base geben leicht zu niedrige Werte für C und H, offenbar infolge ihrer Flüchtigkeit.

Bei der Diskussion der Formel und der Struktur der Base wurde darum auch die Möglichkeit geprüft, ob es sich um das dem Tetramethylbenzidin isomere Tetramethyldiphenylin handle; das dritte in Betracht kommende Isomere, das Tetramethyl-1,1′-diaminodiphenyl, scheidet von vornherein aus, da es nach *Hugo Keller* (Diss. München 1911) bei 73° schmilzt. Das Tetramethyldiphenylin wurde von *P. Rehland*, B. **22**, 3016 (1889), beschrieben; es schmilzt nach seiner Angabe bei 51—52° und zeigt Blaufärbung mit Chloranil. Zur Prüfung der Hypothese wurde Diphenylin, das uns von der *Gesellschaft für chemische Industrie* in Basel in liebenswürdiger Weise zur Verfügung gestellt war, mit Dimethylsulfat in Tetramethyldiphenylin übergeführt bei Gegenwart von Kaliumcarbonat (diese ausgezeichnete Methylierungsmethode stammt aus der erwähnten, bei *W. Schlenk* ausgeführten Diss. *H. Keller*). Die erhaltene Base zeigte den Smp. 51—52°, den Sdp. 206—207° (11 mm), lieferte ein hochrotes Pikrat, und gab mit Chloranil eine schmutzigblaue Färbung, aber mit Ferrichlorid keine Reaktion; der Mischschmelzpunkt mit der elektrolytischen Base ging auf 19—21° herunter. Die elektrolytische Base ergibt mit Spuren von Ferrichlorid intensive Blaufärbung, aber kein Pikrat; mit Chloranil färbt sie sich ebenfalls blau. Der Vergleich hat also zur Evidenz erwiesen, dass die beiden Basen nicht identisch sind.

Oxydationsmitteln (z. B. mit Brom, von dem ein Überschuss Grünfärbung erzeugt), auch schon mit Luftsauerstoff gibt. In konz. Säuren z. B. konz. Salzsäure oder konz. Schwefelsäure, erhält man mit Ferrichlorid eine intensiv braunrote Färbung; überschichtet man dann vorsichtig mit Wasser, so schlägt in der überstehenden verdünnten Lösung die Farbe in Blau um. Es ist bisher nicht gelungen, diese intensiv gefärbten Stoffe in krystallisiertem Zustand zu fassen.

Perchlorat der Base $C_{15}H_{18}N_2$. Die Base ist nur schwach und bildet daher mit schwachen Säuren keine Salze; so gelang es nicht, ein Pikrat zu erhalten, auch nicht in alkoholischer Lösung.

Durch Verreiben der festen gepulverten Base mit 60-proz. Perchlorsäure entstanden hellblaue Blättchen, die auf Ton getrocknet wurden. Sie schmolzen bei 186—187° und verpufften einige Grade oberhalb heftig.

0,4945 gr Subst. gaben 0,6345 gr Nitronperchlorat[1])
0,2188 gr Subst. gaben 0,2915 gr „
$C_{15}H_{18}N_2 \cdot HClO_4$ Ber. ClO_4' 30,44 %
Gef. „ 31,24; 31,69 %

Dem Salz haftete offenbar noch etwas freie Perchlorsäure hartnäckig an.

Acetylierung. Die Base $C_{15}H_{18}N_2$ liess sich nicht acetylieren; die einzige Veränderung, die beim Kochen mit Essigsäureanhydrid und Natriumacetat eintrat, war eine immer zunehmende Blaufärbung.

Methylierung. 0,5 gr der Base $C_{18}H_{18}N_2$ wurden durch heftiges Rühren auf dem Wasserbad mit 5 gr Dimethylsulfat und 5 gr Kaliumcarbonat in 5 cm³ Wasser im Verlauf von anderthalb Stunden in eine wasserlösliche Verbindung verwandelt; aus der mit Essigsäure angesäuerten Lösung fiel auf Zusatz von Kaliumjodid das Jodmethylat aus, das aus Wasser feine, seidenglänzende Blättchen vom Smp. 202° bildet. Der Zusatz von Ferrichlorid bewirkt keine Blaufärbung mehr.

0,3047 gr Subst. gaben 0,1940 gr AgJ
$C_{15}H_{18}N_2 \cdot CH_3J$ Ber. J 34,47 %
Gef. „ 34,48 %

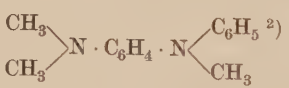
Bei der Destillation im Vakuum spaltet das Jodmethylat wieder Methyljodid ab, und bei 195° unter 11 mm ging die ursprüngliche Base von den ursprünglichen Eigenschaften über. Nach dem Ausfall der Acetylierung und der Methylierung erscheint die Base $C_{15}H_{18}N_2$ als bitertiär, mit der Fähigkeit der Bildung quaternär-tertiärer Additionsprodukte.

[1]) *Fr. Fichter* und *Max Schmid*, Z. an. Ch. **98**, 141 (1916).

Nitrosierung. Sie gelang nicht glatt, weil erstens die Base selbst durch salpetrige Säure so gut wie durch andere Oxydationsmittel in die blauen Farbstoffe übergeführt wird, und weil zweitens das entstehende Nitrosoderivat offenbar sehr zersetzlich ist. Die durch Nitrosieren bei —10 bis —5° mit der berechneten Menge Kaliumnitrit erhaltene, zuerst blaue, dann schmutzig-grüne salzsaure Lösung gab ausser dunkeln amorphen Produkten beim Extrahieren mit Äther grüne Nädelchen vom ungefähren Smp. 147—149°. Aus der grünen Farbe ist zu schliessen, dass es sich nicht um ein Nitrosamin, sondern um ein im Kern nitrosiertes Derivat handelt.

d) *Struktur der Base $C_{15}H_{18}N_2$ vom Smp. 57°.*

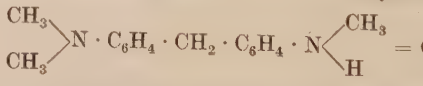
Zieht man in Betracht, dass nach den schönen Untersuchungen von *C. Wurster*[1]) das Tetramethyl-p-phenylendiamin und seine Verwandten eine ganz spezifische Leichtigkeit zur Bildung intensiv blauer Oxydationsprodukte besitzt, so wird man für die Base $C_{15}H_{18}N_2$ eine Formel suchen müssen, die eine analoge Struktur aufweist; man kommt so zu der Annahme eines Trimethyl-phenyl-p-phenylendiamins



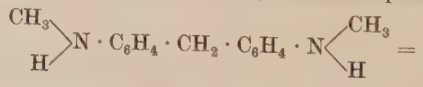
Mit dieser Strukturformel sind alle bisherigen Beobachtungen vereinbar; der Körper muss infolge seiner unsymmetrischen Struktur nur ein Mono-jodmethylat bilden, und infolge der zweiten Phenylgruppe, als Diphenylaminderivat, eine schwache Base sein. Diese zweite Phenylgruppe gewährt aber die Möglichkeit der Einführung eines Nitrosorestes

[1]) *C. Wurster* und *E. Schobig*, B. **12**, 1807 (1879); vergl. *R. Willstätter* und *Jean Piccard*, B. **41**, 1458 (1908).

[2]) Es wurden auch noch zwei weitere, in der Literatur bekannt gewordene Basen mit der vorliegenden verglichen, nämlich das Trimethyldiamino-diphenylmethan



von *J. v. Braun*, B. **41**, 2145 (1908), Smp. 57°, Sdp. 245—246° (9 mm), gibt keine Blaufärbung mit Ferrichlorid, und das Dimethyl-diaminodiphenylmethan



der *Bad. Anilin- und Sodafabrik*, DRP. 60011; Frdl. **3**, 91, Smp. 56—57°, krystallisiert nur schwer, gibt ebenfalls keine Blaufärbung mit Ferrichlorid.

in den Kern; dass diese Reaktion bei substituierten Diphenylaminen zu zersetzlichen Produkten führt, weiss man aus den Angaben von *Cloëz*[1]) über das Nitroso-methyl-diphenylamin.

e) *Theorie der Bildung des Trimethyl-phenyl-p-phenylendiamins.*

Aus der bisherigen Schilderung geht hervor, dass bei der elektrochemischen Oxydation des Dimethylanilins an Bleidioxydanoden neben Tetramethylbenzidin das Tetramethyl-diamino-diphenylmethan, an Platinanoden neben Tetramethylbenzidin das Trimethyl-phenyl-p-phenylen-diamin entsteht. Allerdings ist die Bildung der beiden Basen nicht ausschliesslich an die beiden genannten Anodenmaterialien geknüpft; so liess sich bei dem oben erwähnten grossen Versuch an Bleidioxydanoden etwas Trimethyl-phenyl-p-phenylendiamin nachweisen, und andrerseits kann man auch beim Arbeiten an Platinanoden durch Alkalisieren mit Natronlauge und Extrahieren mit Äther kleine Mengen von Tetramethyl-diamino-diphenylmethan durch die Farbreaktion mit Ferrichlorid auffinden. Aber in grossen Zügen lässt sich doch daran festhalten, dass das Anodenmaterial für den Verlauf der vorliegenden Oxydation entscheidend ist, und zwar nicht nur bezüglich der beiden typischen Endprodukte, sondern in dem Sinne, dass Bleidioxyd einen weitergehenden oxydativen Abbau hervorruft als Platin, an dem reichlichere Ausbeuten der interessanten Stoffe entstehen.

Man macht nun allgemein bei der elektrochemischen Oxydation organischer Verbindungen die Erfahrung, dass Platinanoden die Bildung von Peroxyden begünstigen; solche Peroxyde spielen eine dominierende Rolle für die Erklärung der auffallendsten elektrochemischen Oxydationen, wie der *Kolbe*'schen Kohlenwasserstoffsynthese[2]), der Bildung von Benzaldehyd aus Toluol[3]), und von p-Nitrobenzylalkohol aus p-Nitrotoluol[4]). Auch beim Dimethylanilin ist die Bildung eines Peroxyds möglich, denn das von *E. Bamberger*[5]) und seinen Schülern entdeckte und untersuchte Dimethylanilinoxyd weist den Charakter eines solchen auf: es entsteht aus Dimethylanilin durch die Einwirkung von Hydroperoxyd oder *Caro*'scher Säure, d. h. von Oxydationsmitteln, die erfahrungsmässig ähnlich wirken wie Platinanoden.

---

[1]) C. R. **124**, 898 (1897).

[2]) *Fr. Fichter* und *Ed. Krummenacher*, Helv. **1**, 146 (1918).

[3]) *Fr. Fichter* und *Eldor Uhl*, Helv. **3**, 22 (1920).

[4]) *Fr. Fichter* und *Gérald Bonhôte*, Helv. **3**, 395 (1920).

[5]) B. **32**, 342, 1882 (1899); B. **34**, 12 (1901); **35**, 1082 (1902); **39**, 4285 (1906).

In der Tat würde die Annahme von Dimethylanilinoxyd als Elektrolysenprodukt auf einen Schlag verschiedene Beobachtungen erklären und eine grosse Schwierigkeit lösen. Dimethylanilinoxyd ist eine starke Base, die in Äther unlöslich ist; seine Salze zeichnen sich durch bitteren Geschmack aus. Destilliert man es, so zersetzt es sich in äusserst verwickelter Weise unter Bildung einer grossen Zahl verschiedener Stoffe, die alle nicht mehr den Charakter von Aminoxyden tragen und darum nun in Äther löslich sind.

Genau dasselbe aber beobachtet man bei der Oxydation des Dimethylanilinsulfats an Platinanoden. Die oxydierte Lösung schmeckt stark bitter, und das Oxydationsprodukt ist — abgesehen vom Tetramethylbenzidin und vom unverbrauchten Dimethylanilin — in Wasser leicht, in Äther unlöslich. Erst nach der Destillation, deren explosiver Verlauf ebenfalls für ein Superoxyd spricht, werden in Äther lösliche Stoffe erhalten[1]).

Ein speziell zu diesem Behuf angestellter, mit aller Sorgfalt durchgeführter Versuch bewies, dass aus der oxydierten Lösung nach dem Alkalisieren mit Ammoniak höchstens Spuren der Base $C_{15}H_{18}N_2$ mit Äther extrahiert werden können.

Nun wurde in Anlehnung an *Bamberger* versucht, aus der elektrolysierten Lösung durch Fällung mit Pikrinsäure Dimethylanilinoxyd zu isolieren. Mit heisser Pikrinsäurelösung erhält man aber ölige, dunkle Fällungen; nur beim Arbeiten in der Kälte gelingt die Abscheidung fester, allerdings amorpher Niederschläge vom ungefähren Smp. 56 bis 60°; vor dem Zusatz von Pikrinsäure wird der Elektrolyt durch Neutralisieren mit Ammoniak, Filtrieren und erschöpfendes Extrahieren mit Äther von unverändertem Dimethylanilin und Tetramethylbenzidin befreit. Aus dem Filtrat der ersten Pikratfällung erhält man durch Eindampfen auf ein Drittel und erneuten Zusatz heisser Pikrinsäurelösung eine kleine Menge (0,1—0,2 gr aus 19,4 gr Dimethylanilin) eines gelb bis orange gefärbten Pikrates vom Smp. 135—137°, das sich beim Vergleich

[1]) Noch eine weitere Beobachtung gehört hierher. Bei den ersten Oxydationsversuchen wurde der dunkelgefärbte Elektrolyt vor der weiteren Verarbeitung mit Schwefeldioxyd aufgehellt; die Ausbeuten an Trimethyl-phenyl-p-phenylendiamin gingen aber dadurch sehr zurück, so dass später diese Reduktion unterblieb. Nach *E. Bamberger* und *Fred. Tschirner* (B. **32**, 1882 [1899]) wird Dimethylanilinoxyd durch Schwefeldioxyd tiefgreifend verändert, so dass dieses Verhalten durchaus verständlich erscheint. Das oben empfohlene längere Stehen des Elektrolysenprodukts vor der Destillation ist so aufzufassen, dass während der Ruhezeit dieselbe Reaktion sich abspielt wie bei der Destillation, aber langsam und ohne stürmische Zersetzung.

mit einem synthetischen Präparat als Dimethylanilinoxyd-pikrat erwies (Misch-Smp. 132—133°).

0,1576 gr Subst. gaben 21,76 cm³ N_2 (22°, 742 mm)

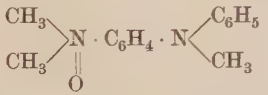
$C_{14}H_{14}O_8N_4$ Ber. N 15,38%

Gef. „ 15,18%

Damit ist wohl bewiesen, dass Dimethylanilin durch Oxydation an Platinanoden in Dimethylanilinoxyd[1]) übergeführt werden kann (wozu gerade 2 Farad auf 1 Mol. nötig sind); aber es ist kaum angängig anzunehmen, das Trimethyl-phenyl-p-phenylendiamin entstehe direkt aus Dimethylanilinoxyd. Denn in den zahlreichen Zersetzungversuchen, die *E. Bamberger* und seine Schüler[2]) mit Dimethylanilinoxyd angestellt haben, trat kein Trimethyl-phenyl-p-phenylendiamin auf, und auch bei einem Versuche, nach *E. Bamberger* dargestelltes Dimethylanilinoxyd nach der oben beschriebenen Methode im Vakuum zu destillieren, wurde nicht die geringste Andeutung einer mit Ferrichlorid sich blau färbenden Base erhalten.

Das amorphe, schwerer lösliche Pikrat vom ungefähren Smp. 50 bis 60° muss also die Muttersubstanz des Trimethyl-phenyl-p-phenylendiamins enthalten, vielleicht neben Dimethylanilinoxydpikrat; dass dies der Fall ist, geht daraus hervor, dass die aus dem Pikrat über das Chlorhydrat mit Hilfe von Silberoxyd dargestellte schwarze Base ihrerseits bei der Destillation im Vakuum unter den bekannten Erscheinungen ziemlich glatt die krystallisierte Base Smp. 57° lieferte; aus 3 gr Chlorhydrat entstanden 0,31 gr Trimethylphenyl-p-phenylendiamin.

Nun muss der Umstand in Betracht gezogen werden, dass das Trimethyl-phenyl-p-phenylendiamin eine Dimethylaminogruppe enthält, und demgemäss selbst ein Aminoxyd liefern können muss; dieses



könnte im Elektrolysenprodukt vorliegen. Dann müsste aber eine einfache Reduktion vom Aminoxyd zur Base selbst führen. Allein Versuche in dieser Richtung mit Zinn und Salzsäure und mit Schwefelammonium

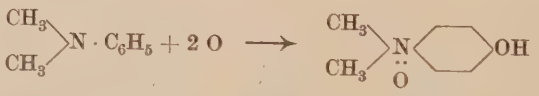
[1]) Bei der grossen Ähnlichkeit zwischen der biochemischen und elektrochemischen Oxydation ist es nicht unwichtig, darauf hinzuweisen, dass *A. Suwa* (Pflügers Arch. d. Physiol. **128**, 425; **129**, 231 [1909]) im Muskelextrakt des Dornhais Trimethylaminoxyd gefunden hat.

[2]) *E. Bamberger* und *P. Leyden*, B. **34**, 12 (1901).

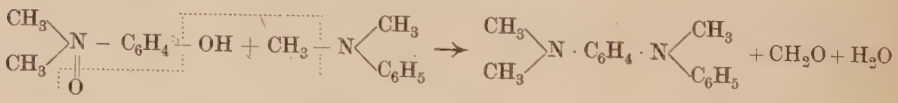
ergaben nur so geringe Spuren des Trimethylphenyl-p-phenylendiamins, dass auch eine solche Annahme von der Hand zu weisen ist.

Am plausibelsten ist die Anschauung, das fragliche Aminoxydgemisch enthalte ein besonderes, gerade für die elektrochemische Oxydation charakteristisches Zwischenprodukt. Das aus dem rohen Pikrat dargestellte Chlorhydrat ist leider ebenfalls amorph und dunkel gefärbt, so dass auf seine Analyse nicht zu viel Wert zu legen ist, um so mehr, als es auch bei monatelangem Stehen im Vakuumexsiccator immer noch an Gewicht abnahm. Aber der dabei gefundene Chlorgehalt von 22,38 % liegt so hoch, dass nur eine Base mit einem Phenylrest in Frage kommt, vorausgesetzt, dass das Salz einsäurig ist.

Alle diese Überlegungen führen nun zu folgender Arbeitshypothese: Dimethylanilin wird einerseits oxydiert am tertiären Stickstoff, andrerseits im Kern, und liefert so das Aminoxyd des p-Dimethylaminophenols



Das letztere erleidet bei der Destillation eine tiefgreifende Zersetzung (darum der reichliche undestillierbare Rückstand), wobei, teilweise wenigstens, eine Kondensation des Kernes mit dem stets vorhandenen unangegriffenen Dimethylanilin eintritt

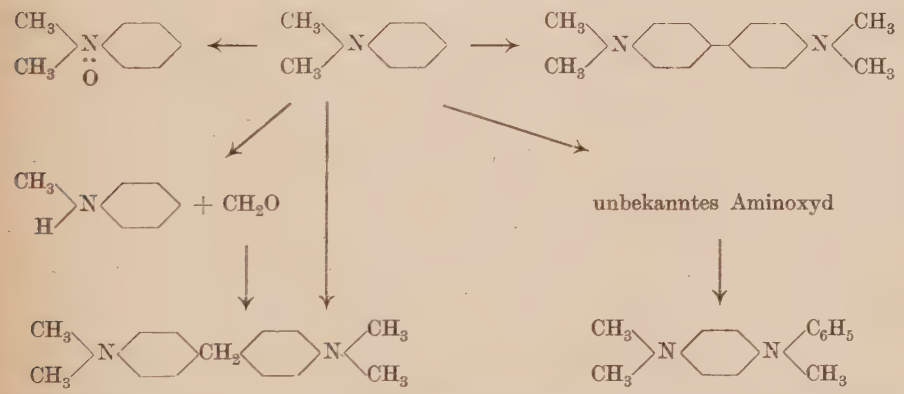


Dass ein derartiger Angriff der Methylgruppen des Dimethylanilins unter den vorliegenden Bedingungen durchaus möglich ist, lehrt der bei der Aufarbeitung der Elektrolyse beobachtete Geruch nach Formaldehyd, sowie der leicht zu erbringende Nachweis von Monomethylanilin im regenerierten Dimethylanilin. Bei der grossen Oxydierbarkeit des Trimethyl-phenyl-p-phenylendiamins ist es sehr wichtig, dass nicht die Base selbst, sondern ihre aminoxydartige, oxydationsbeständige Muttersubstanz bei der Elektrolyse entsteht. Die Blaufärbung des Elektrolyten rührt wohl nicht vom Trimethyl-phenyl-p-phenylendiamin her, sondern ist eher auf die Anwesenheit von Tetramethyl-diaminodiphenylmethan (das mit PbO_2 + CH_3COOH blau wird) oder auf die gleichzeitige gegenseitige Einwirkung von Formaldehyd, Dimethylanilin und Oxydationsmittel[1]) zurückzuführen.

[1]) Reaktion auf Formaldehyd, vergl. *S. Reich* et *H. O. Serpek*, Helv. **3**, 139 (1920).

Da, wie oben geschildert, im Elektrolysenprodukt auch Dimethylanilinoxyd (als Pikrat isoliert) nachweisbar ist, so muss noch die Möglichkeit erörtert werden, ob alle Elektrolysenprodukte aus Dimethylanilinoxyd als primärer Oxydationsstufe hervorgehen; das ist denkbar, weil Tetramethylbenzidin und Tetramethyl-diamino-diphenylmethan ihrerseits unter den von *E. Bamberger* und *P. Leyden* studierten Zersetzungsprodukten des Dimethylanilinoxyds vorkommen. Ein derartiger Verlauf ist aber nicht eben wahrscheinlich, weil dann nicht einzusehen ist, warum Bleidioxydanoden und Platinanoden verschiedene Produkte ergeben. Das von Anfang an als solches nachweisbare Tetramethylbenzidin dürfte somit auch bei der Elektrolyse, wie mit so vielen andern Oxydationsmitteln, aus Dimethylanilin direkt entstehen; diese Reaktion entspricht der ebenfalls elektrochemisch realisierbaren Bildung von p-Diphenol aus Phenol[1]).

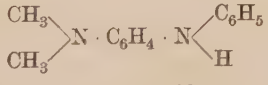
Eine schematische Zusammenstellung sämtlicher Oxydationsprodukte ergibt



Dass das Tetramethyl-diamino-diphenylmethan leichter an Bleidioxydanoden entsteht, hat seinen Grund wohl darin, dass dort das unangegriffene Dimethylanilin nicht in Dimethylanilinoxyd übergehen kann und darum der Kondensation mit dem Formaldehyd eher anheimfällt.

f) *Versuch zur Synthese des Trimethylphenyl-p-phenylendiamins.*

O. Fischer und *L. Wacker*[2]) haben durch die Einwirkung von Nitrosodimethylanilin auf Phenylhydrazin das Dimethylphenyl-p-phenylendiamin



[1]) *Fr. Fichter* et *Emile Brunner*, Bl. [4] **19**, 281 (1916).

[2]) B. **21**, 2612 (1888)

erhalten, Blättchen aus Ligroin, Sdp. 207° unter 11 mm, Smp. 130°, dessen Salze ebenfalls mit Ferrichlorid die blaue Farbreaktion, aber weniger intensiv, zeigen. Aber die Methylierung gelingt nur sehr schwer; trotz der Einwirkung eines 10-fachen Überschusses von Dimethylsulfat und 30-proz. Natronlauge während 48 Stunden wurde im wesentlichen nur die Dimethylaminogruppe in die quaternäre Base verwandelt, ohne dass die Phenylaminogruppe reagiert hätte. Die beste Probe von Jodmethylat aus zahlreichen Versuchen ergab weisse Blättchen vom Smp. 198—199°.

0,2773 gr Subst. gaben 0,1786 gr AgJ

$C_{15}H_{19}N_2J$ (quaternär-sekundär)	Ber. J	35,48 %
$C_{16}H_{21}N_2J$ (quaternär-tertiär)	Ber. „	34,47 %
	Gef. „	34,81 %

Das Jodmethylat, mit Natronkalk im Vakuum destilliert, gab ein Basengemisch vom Smp. 123—124°, aus dem nur am Rand einige Nädelchen Smp. 57° herauswuchsen, viel zu wenig, um eine genauere Untersuchung zu gestatten.

Basel, Anstalt für Anorganische Chemie, September 1921.

Zusammenstellung der Resultate.

1. Zur Darstellung des *Tetra-methyl-diphenylins* wird eine verbesserte Methode beschrieben.

2. Der Vergleich des synthetischen Tetra-methyl-diphenylins mit der aus Dimethylanilin durch elektrolytische Oxydation gewonnenen Base vom Smp. 57° ergibt, entgegen der Annahme von *J. Müller*, die völlige Verschiedenheit der beiden Körper.

3. Die Base Smp. 57° wird nochmals genau analysiert und eine Molekulargewichtsbestimmung ausgeführt. Die Verbindung ist eine äusserst schwache Base, deren Salze sich sehr leicht hydrolysieren unter Abscheidung der wasserunlöslichen Base. Von Salzen konnte einzig das *Perchlorat* dargestellt und analysiert werden.

4. Durch Methylieren mit Dimethylsulfat in alkalischer Lösung wird eine quaternäre Base erhalten (Jodmethylat), die beim Destillieren unter Abspaltung von Jodmethyl wieder die ursprüngliche Base Smp. 57° liefert. Die Base Smp. 57° lässt sich nicht acetylieren. Durch vorsichtiges Nitrosieren kann ein Kernnitrosoderivat erhalten werden.

5. Unter Berücksichtigung aller dieser Tatsachen ergibt sich für die Base vom Smp. 57° die Konstitution des bis jetzt noch nicht beschriebenen Trimethyl-phenyl-p-phenylendiamins. In wägbaren Mengen konnte die Base nur an Platinanoden erhalten werden.

6. An Bleidioxydanoden konnte eine Base Smp. 86° isoliert werden. Durch Vergleich mit einem synthetisch dargestellten Präparat wurde sie als Tetra-methyl-diamido-diphenylmethan charakterisiert.

7. Die elektrolytische Oxydation von Dimethylanilin an Platinanoden wird systematisch durchgearbeitet. Nach dem Ausfällen des Hauptproduktes des Tetramethylbenzidins, kann durch Eindunsten der wässerigen, schwach alkalischen Lösung des Elektrolyten, eine in Wasser und Alkohol spielend leicht lösliche, in Äther dagegen vollkommen unlösliche dicke Flüssigkeit erhalten werden. Beim Destillieren im Vakuum zersetzt sich diese Flüssigkeit bei einer bestimmten Temperatur plötzlich unter starker Volumvergrösserung und unter Bildung von Trimethyl-phenyl-p-phenylendiamin, das überdestilliert.

8. Aus dem wasserlöslichen Teil des Elektrolyten lässt sich ein amorphes Pikrat abscheiden. Wird der Elektrolyt vor dem Aufarbeiten mit Schwefeldioxyd reduziert, so ist die Ausbeute an Tri-methyl-phenyl-p-phenylen-diamin geringer als bei nicht reduziertem.

9. Dagegen kann die Ausbeute an der Base Smp. 57° dadurch gesteigert werden, dass man die alkoholische Lösung des wasserlöslichen Oxydationsproduktes vor dem Destillieren längere Zeit sich selbst überlässt.

10. Alle diese Tatsachen deuten daraufhin, dass an Platinanoden als primäres Oxydationsprodukt ein Aminoxyd entsteht.

11. Das aus dem Elektrolyten ausgefällte amorphe Pikrat des Aminoxyds (oder Pikratgemisch) wird auf die freie Base verarbeitet. Das freie Aminoxyd ist ein amorpher, schwarzer, brüchiger Körper, der beim Destillieren die bekannte Zersetzung unter Bildung von Tri-methyl-phenyl-p-phenylen-diamin zeigt.

12. Es wird versucht, die Konstitution dieses Aminoxyds zu ermitteln.

Die Analyse des Chlorhydrates gibt keinen brauchbaren Wert.

Die verschiedenen Versuche zur Reduktion des Oxyds ergeben ein negatives Resultat.

13. Aus dem fällbaren Pikratgemisch kann in untergeordneten Mengen das *Bamberger*'sche Dimethylanilinoxydpikrat isoliert werden.

14. Verschiedene Wege zur Synthese des Tri-methyl-phenyl-p-phenylen-diamins werden geprüft.

Das Dimethyl-phenyl-p-phenylen-diamin ist äusserst schwer methylierbar, es entsteht in der Hauptsache die quaternär-sekundäre Base. In Spuren konnte etwas Tri-methyl-phenyl-p-phenylen-diamin vom Smp. 57° erhalten werden.

15. Monomethylanilin lässt sich ohne weiteres nicht mit Mononitro-chlor-benzol kondensieren.

16. Die Reduktion von p-nitroso-methyl-diphenyl-amin ist in kleinen Mengen unmöglich, da die entstehende Base äusserst oxydabel ist.

17. Im Elektrolyt an Platinanoden wird Monomethylanilin nachgewiesen.

VITA.

Ich, *Emil Michael Rothenberger*, von *Basel* und *Buchs* (Kt. St. Gallen) wurde am 30. März 1897 als Sohn des Michael Rothenberger, eidg. Zollbeamter, und seiner Gattin Bertha geb. Inhelder in St. Gallen geboren. Nach der Übersiedlung meiner Eltern nach Basel trat ich in die hiesige Primarschule ein. Ich absolvierte die Untere und Obere Realschule und bestand an der genannten Anstalt im Herbst 1915 das Maturitätsexamen.

Mein ganzes Studium erfolgte an der Universität Basel. Ich arbeitete zuerst in der Anstalt für anorganische Chemie bei Herrn Prof. Dr. F. Fichter und ab Neujahr 1918 in der Anstalt für organische Chemie bei Herrn Prof. Dr. H. Rupe. Im Februar 1918 bestand ich das anorganische — und physikalisch-chemische — und im Februar 1919 das organische Vorexamen.

Während des Wintersemesters 1918/19 war ich Vorlesungsassistent bei Herrn Prof. Dr. H. Rupe in der Hauptvorlesung für organische Chemie. Seit dem 1. September 1919 bis zum 31. Dezember 1921 war ich Unterrichtsassistent an der Anstalt für anorganische Chemie.

Mit der Ausführung dieser Arbeit, die auf Veranlassung und unter der Leitung von Herrn Prof. Dr. F. Fichter entstand, war ich vom Sommersemester 1919 bis Sommersemester 1921 beschäftigt.

Meine Studien wurden oft durch Militärdienst unterbrochen.

Ich besuchte die Vorlesungen und Praktika der Herren Professoren und Dozenten:

F. Fichter, H. Rupe, A. L. Bernoulli, H. Kreis, P. Ruggli, C. Schmidt, H. Preiswerk, A. Hagenbach, H. Veillon und H. Zickendraht.

Allen diesen Herren möchte ich für ihre Bemühungen bestens danken. Insbesondere gebührt mein wärmster Dank meinem hochverehrten Lehrer Herrn Prof. Dr. F. Fichter für seine mannigfachen Ratschläge und Anregungen und sein mir erwiesenes Wohlwollen.